# 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2002年 8月27日

出 願 番 号 Application Number:

人

特願2002-247284

[ST. 10/C]:

[JP2002-247284]

出 願
Applicant(s):

株式会社日本触媒



2003年 7月28日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office





【書類名】

特許願

【整理番号】

K0008889

【提出日】

平成14年 8月27日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

C07C 43/23

【発明の名称】

β-フェノキシエタノール類の製造方法

【請求項の数】

3

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内

【氏名】

山本 浩史

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内

【氏名】

久保 貴文

【特許出願人】

【識別番号】

000004628

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

【氏名又は名称】

株式会社日本触媒

【代表者】

柳田 浩

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

008291

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要

## 【書類名】 明細書

【発明の名称】 β-フェノキシエタノール類の製造方法

### 【特許請求の範囲】

【請求項1】フェノール類とオキシラン化合物を反応させ、β-フェノキシエタノール類を製造する方法であって、アニオン交換樹脂を触媒として用いることを特徴とするβ-フェノキシエタノール類の製造方法

【請求項2】請求項1の製造方法において、原料であるフェノール類のフェ ノール性水酸基に対するオキシラン化合物の仕込モル比の下限値が、0.9であ ることを特徴とするβ-フェノキシエタノール類の製造方法

【請求項3】請求項1の製造方法において、溶媒を使用して反応させ、かつ 該溶媒を反応工程と、該反応工程の後で実施する再結晶工程の両工程で共通に使 用することを特徴とするβ-フェノキシエタノール類の製造方法

### 【発明の詳細な説明】

 $[0\ 0\ 0\ 1]$ 

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、フェノール類とオキシラン化合物から対応する  $\beta$  - フェノキシエタノール類を製造する方法に関する。

[0002]

## 【従来の技術】

 $\beta$ -フェノキシエタノール類は、分子内にアルコール性水酸基を有するため、各種用途に利用されている。 $\beta$ -フェノキシエタノール類は、グリコールエーテルの一種であり高沸点であるがゆえに作業環境に優れた溶媒である。また、アルコール性水酸基を有するため、ポリエステル原料、ポリウレタン原料、(メタ)アクリレート原料などをはじめとする各種化学品の重要原料となっている。また、殺菌作用を有することから化粧品分野、医薬品分野、香料分野で幅広く使用されている。

#### [0003]

 $\beta$ -フェノキシエタノール類の合成は無触媒では反応速度が極めて遅くまた副 反応が多い。このため $\beta$ -フェノキシエタノール類は触媒を使用して製造されて いる。これら触媒を用いたフェノール類へエチレンオキサイドを付加する技術は水系プロセスと非水系プロセスに大別できる。水系のプロセスではアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩が触媒として使用されており(特公昭39-30272号公報)、一方非水系プロセスではではハロゲン化ホスホニウム塩、もしくは3級ホスフィンとハロゲン化アルキルからなる触媒(特公昭50-654号公報)やハロゲン化トリアルキルベンジルアンモニウム類の存在下反応が行われている(特公昭49-33183号公報)。

## [0004]

β-フェノキシエタノール類の製法は従来からアルカリ金属塩と大量の水を用いて合成する方法が知られている。しかしながら大量の水はオキシラン化合物収率の低下をまねくだけではなく、多量の工業廃水を排出するという潜在的な問題を抱えている。とくにフェノール類には殺菌作用をもつものが多くそれを含有する廃水は活性汚泥処理が困難である。特公昭39-30272号公報では、目的とする化合物1重量部あたり1.97重量部の水を使用しており、またエチレンオキサイドの収率は82.6mo1%と極めて低い。

## [0005]

このような理由から非水系のプロセスが求められており。特公昭50-654号公報ではハロゲン化ホスホニウム塩、もしくは3級ホスフィンとハロゲン化アルキルからなる触媒が使用されている。また特公昭49-33183号公報ではハロゲン化トリアルキルベンジルアンモニウム類の存在下反応をおこなっている。しかしながら、これらの技術は均一系触媒を用いているために触媒の回収が困難である。目的とする化合物1重量部あたり0.05重量部程度の触媒を使用している。

### [0006]

#### 【発明が解決しようとする課題】

上記の課題を解決するために鋭意検討して、本発明者らは、フェノール類とオキシラン化合物を原料として、経済的に $\beta$ -フェノキシエタノール類を合成する方法を完成するに到った。かつ目的とする化合物を有利に分離する方法を完成するに至った。

### [0007]

### 【課題を解決するための手段】

本発明者等は、フェノール類とアルキレンオキサイドを反応させて経済的に β - フェノキシエタノール類を製造する方法において、アニオン交換樹脂を触媒として使用する方法を見出した。

### . [0008]

アニオン交換樹脂を触媒とすることで、不純物の生成を抑制し、目的とする β ーフェノキシエタノール類を選択的に得ることができる。また、アニオン交換樹脂を触媒として用いることで、実質的に水を使用しない反応条件でも反応が行なえるため、廃水を少なくすることが可能である。

### [0009]

またアニオン交換樹脂が固体である場合には、目的とする化合物と触媒を容易に分離することができ、繰り返し使用することができる。触媒を容易に分離できるため、反応後の触媒の中和工程を必要とせず、不純物の塩類や残存原料濃度の上昇を招かないと言うメリットもある。

## [0010]

また反応温度が80℃以上である場合には、工業的により有利に目的とする化合物を得ることができる。また、溶媒を使用して反応させる場合には、該溶媒を反応工程と、該反応工程の後で実施する再結晶工程の両工程で共通に使用することで、目的とする化合物を経済的に有利に得ることができる。

### [0011]

## 【発明の実施の形態】

以下本発明について詳細に説明する。

原料は固体、液体どちらでも使用でき、荷姿、純度ともに制限されない。原料であるフェノール類は、フェノール性水酸基をひとつ以上有する芳香族化合物をいう。芳香族化合物とは、芳香環を有する化合物を言い、芳香環とはベンゼン環、ナフタレン環、複素環などがあげられる。

#### $[0\ 0\ 1\ 2]$

具体的には、単価のフェノール類としてフェノール、キシレノール、グアヤコール、グエトール、 $p-(\alpha-\rho \le \nu)$ フェノール、2, 4-ジ-t- ブチルフ

ェノール、2, 4, 6 ートリクロロフェノール、2, 4, 6 ートリス(ジメチルアミノ)フェノール、0, p ーニトロフェノール、p ーヒドロキシフェニルアセトアミド、p ーヒドロキシフェニル酢酸メチルエステル、p ーヒドロキシフェネチルアルコール、p ーヒドロキシベンズアルデヒド、p ーヒドロキシベンズアルデヒド、p ーロール、p ーフェニルフェノール、p ーフェニルフェノール、p ーフェニルフェノール、p ーフェールフェノール、p ーフェノール、p ーナフトール、p ーナフトール、p ーナフトール、p ーナフトール、p ーナフトール、p ーオキシ安息香酸メチル、オクチルフェノールなどがあげられる。

### [0013]

また、多価のフェノール類としてカテコール、レゾルシノール(レゾルシン)、ハイドロキノン、ピロガロール、ビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールF)、1,4-ジヒドロキシナフタレン、1,4-ジヒドロキシアントラキノン、ポリフェノール類、ノボラック樹脂類、レゾール樹脂類などがあげられる。

### $[0\ 0\ 1\ 4]$

一方の原料であるオキシラン化合物は、分子内に一つ以上のエポキシ環を有する化合物をいう。たとえばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、1,2 ーブチレンオキサイド、イソブチレンオキサイド、2,3 ーブチレンオキサイド、ペンチレンオキサイドなどの脂肪族アルキレンオキサイド、スチレンオキサイドなどが好適である。これらの中でも炭素数が2~4の脂肪族アルキレンオキサイドすなわちエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、イソブチレンオキサイド、2,3ーブチレンオキサイドが好ましい。

## [0015]

本発明においては、フェノール類とアルキレンオキサイドを反応させる際、溶媒を用いても良く、用いなくても良い。溶媒を用いる場合には、溶媒は水溶媒、有機溶媒、これらの混合溶媒が使用できるが、フェノール類を含む廃水は、活性汚泥処理が困難であるために水以外の溶媒を使うことがより好ましい。具体的に

は、炭素数 $1\sim6$ のアルコール類、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、2-プロパノール、n-ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、炭素数 $3\sim6$ のグリコールエーテル類、例えばメチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、炭素数 $2\sim6$ のエーテル類、例えばテトラヒドロフラン、ジオキサンなどがあげられる。また、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソプロピルケトンなどのケトン類などがあげられる。

### [0.016]

また、これらの溶媒の中でも、反応工程と、該反応工程の後で実施する再結晶 工程の両工程で、共通に使用できる溶媒を用いることが好ましい。そのような溶 媒を用いることで、経済的に有利に目的物を得ることができる。具体的には、芳 香族炭化水素類、総炭素数3~10のケトン類が好ましく、さらに具体的にはト ルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、 メチルイソプロピルケトンなどが好ましい。

## [0017]

本発明で得られる $\beta$ -フェノキシエタノール類とは、単一分子内に置換されていてもよい $\beta$ -ヒドロキシエトキシ基を有する芳香族化合物であり、ベンゼン環、、ナフタレン環、複素環から選ばれる環構造を有する。即ち、対応する原料フェノール類のフェノール性水酸基の全てが、置換されていてもよい $\beta$ -ヒドロキシエトキシ基に置き換わった化合物である。

### [0018]

本発明で触媒として用いるアニオン交換樹脂とは、アニオン交換能を有する高分子化合物をいう。これは反応溶媒に溶解していてもよく、また溶解せずに固体であってもよい。反応後、触媒を分離し繰り返し使用するためには、固体のアニオン交換樹脂を触媒として用いることが好ましい。

#### [0019]

本発明において触媒として用いられるアニオン交換樹脂は、主鎖およびアニオン交換基を必須とし、さらに架橋部位を有するものが好ましい。アニオン交換基

としては、3級のアミン、4級アンモニウム塩、3級のホスフィン、または4級ホスホニウム塩構造が挙げられ、その中でも4級アンモニウム塩および4級ホスホニウム塩構造が好ましい。さらには、耐熱性が高い構造であることが好ましく、具体的には以下の2構造がより好ましい。

### [0020]

すなわち、1つ目の構造としてはアニオン交換基が環状構造であるものであり、環状構造の形態としては、5 員環、6 員環などであることが好ましく、5 員環であることがより好ましい。とくに4級アンモニウム塩の場合は、ピペリジン骨格、およびピリジン骨格を有していることが好ましい。このような環状4級アンモニウム塩構造を有するイオン交換樹脂を容易に形成させる点において、ジアリルジメチルアンモニウムクロライドにより合成されることがより好ましい。

### [0021]

また、2つ目の構造としては、アニオン交換基が炭素数4個以上のアルキレン鎖を介して主鎖に結合されているものであり、具体的には、三菱化学社製ダイアイオンTSA1200があげられる。また、耐熱性は比較的低いが、市販のダイヤイオンPA300シリーズ、ダイヤイオンPA400シリーズ、ダイヤイオンHPA25、ダイヤイオンHPA75、DOW社製ダウエックスSBR、SBRーPーC、SAR、MSA-1、MSA-2、22、マラソンA、マラソンALB、マラソンA2、モノスフィアー550A、またローム・アンド・ハース社製デュオライトA113、A113LF、A113MB、A109D、A116、A116LF、A161TRSO4、A162LF、A368S、A378D、A375LF、A561、A568K、A7なども使用可能である。

#### [0022]

また、上記記載の4級アンモニウム塩や4級ホスホニウム塩は、陽イオン化したヘテロ原子と対をなす陰イオンを有する。本発明におけるアニオン交換樹脂の初期の陰イオン種は、特に限定されるものではない。たとえば水酸化物イオン、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン化物イオン、有機酸のアニオン(カルボン酸アニオン、フェノキシアニオン類など)、あるいは無機酸のアニオンなどがあげられる。無機酸のアニオンとは硫酸イオン、亜硫酸イオン、亜硫酸水素

イオン、亜リン酸イオン、ホウ酸イオン、シアン化物イオン、炭酸イオン、チオシアン酸イオン、硝酸イオン、りん酸イオン、リン酸水素イオン、メタレートイオン(たとえばモリブデン酸イオン、タングステン酸イオン、リンタングステン酸イオン、メタバナジン酸イオン、ピロバナジン酸イオン、水素ピロバナジン酸イオン、ニオブ酸イオン、タンタル酸イオンなど)などがあげられる。好ましくは有機酸のアニオン、水酸化物イオン、ハロゲン化物イオンがあげられる。

## [0023]

アニオン交換樹脂としては、低分子アニオン交換樹脂、高分子アニオン交換樹脂ともに用いることができる。低分子のアニオン交換樹脂としては、反応後触媒を分離し繰り返し使用するために分子量は500以上であり、より好ましくは1,000以上である。

### [0024]

本発明における反応系で使用する触媒は実質的に水の存在下で反応を有利に進行させることができるため水は必ずしも使用する必要がない。ここでいう実質的な水の非存在とは原料に対して水の含有量が1wt%未満をいい、さらに好ましくは1,000ppm未満の状態をいう。

### [0025]

本反応は種々の反応形態で実施できる。例えばバッチ方式でおこなっても良いし、連続方式で行っても良い。連続方式の場合は触媒を反応釜内に懸濁させることもでき、触媒を固定床として反応原料を通過させることで反応を進行させることもできる。また本発明において原料は、反応中に均一に混合していても良いし、反応できる状態にある限り2層に分離していてもよい。

#### $[0\ 0\ 2\ 6]$

原料仕込比、触媒量、溶媒量、反応時間、および反応温度は、特に制約されるものではないが、具体的には、原料仕込比の条件としては、フェノール性水酸基に対するオキシラン化合物の仕込モル比の下限値が、0.9である場合が好ましく、また0.95である場合がより好ましく、1.00である場合がより好ましい。また、仕込モル比の上限値は、5であることが好ましく、2であることがより好ましく、また1.5であることがより好ましく、1.2であることがさらに

好ましい。さらに好ましい上限値は1.05である。ここで、仕込モル比とは、原料として使用するフェノール類のフェノール性水酸基の総モル量に対する、オキシラン化合物の総モル量の比である。また、触媒量は反応液全体積(触媒を含む)に対して、 $1\sim70$ 体積%であるのが好ましく、さらに好ましくは $5\sim30$ 体積%である。溶媒を使用する場合は、溶媒量は、原料である多価フェノール類に対して $0\sim5$ 重量倍加えるのが好ましく、さらに好ましくは $0\sim2$ .5重量倍である。反応温度は $50\sim150$ ℃が好ましく、さらに好ましくは $80\sim120$ ℃である。反応時間は生産性を考えた場合、 $1\sim24$ 時間であるのが好ましく、さらに好ましくは $1\sim12$ 時間である。

### [0027]

付加反応後は、用途に応じて混合物のままで使用することもできるし、必要に 応じて β - フェノキシエタノール類のみを蒸留、抽出、再結晶などの一般的な方 法により分離して使用することができる。また原料であるフェノール類のみを蒸留、抽出、再結晶などの方法で分離してもよい。触媒を用いることによって原料 であるフェノールを転化させ実質的に非存在とし、副生成物を一般的な方法により分離してもよい。

#### [0028]

蒸留の方法としては、減圧蒸留、水蒸気蒸留、分子蒸留、抽出蒸留などがあげられるがこれには限定されない。また再結晶の方法としては、①反応終了後の粗製液を冷却する、②粗製液に目的物の貧溶媒を加える、③溶媒を留去する、などの方法があり、これらを単独、または組み合わせて実施できる。

### [0029]

この中で、溶媒を使用して反応し、かつ該溶媒を反応工程と再結晶工程の両工程で共通に使用する方法は、溶媒の損失や溶媒回収にかかる費用が少なく、目的物を経済的に有利に得られるためより好ましい。ここでいう溶媒を共通に使用するとは、反応工程で得られた反応粗製液に別の溶媒を加えないことをいう。たとえば反応工程で得られた反応粗製液を実質的にそのまま再結晶工程で使用するあるいは反応工程で使用したものと同一種の溶媒を加えて再結晶工程で使用することをいう。

## [0030]

この場合、反応工程で用いる溶媒の全部、または一部が再結晶工程に使用されていれば良い。また、反応後の液から固体触媒を除去した粗製液、反応後に溶媒を除去して得られた析出物(組成物)、粗製物をさらに再結晶、抽出、乾燥などの、より純度を高める精製操作によって精製したもの(製品)が好ましい。

## [0031]

### [0032]

フェノキシエタノール類の輸送の形態に関しては、前記の粗製物、製品に希釈剤、安定剤などを加えたものとして輸送することができる。また、保存の形態に関しては、前記の粗製物、製品に希釈剤、安定剤などを加えて保存することができる。

#### [0033]

触媒として使用するアニオン交換樹脂はその形態を問わない。反応系において 均一に溶解していてもよく、またスラリーあるいは固体であってもよい。固体の 場合は反応終了後の反応粗製液と容易に分離することができる。また固体の場合 は、繰り返し使用することができ、反応系に懸濁させてもよく、また固定床として使用してもよい。固体の例としては、顆粒、粒子、粉末、あるいは支持体に担持したものがあげられる。

### [0034]

### 【実施例】

以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限 定されない。

## [0035]

### 触媒合成例

### [0036]

次に、モノマー溶液を攪拌しながら分散媒に添加し、55  $\mathbb{C}$ で4時間、60  $\mathbb{C}$  で 16 時間、さらに $92\sim95$   $\mathbb{C}$  で 6 時間反応させた。その後、生成した粒子を ろ過により分離し、トルエン600 m 1 で 1 回、さらにメタノール800 m 1 で 3 回洗浄し、真空乾燥させて乾燥粒子 36.2 g を得た。得られた粒子を樹脂 A (C1 型) とした。

#### [0037]

また、アニオン交換樹脂A(OH型)の調製は以下の様にして行った。すなわち、樹脂A(C1型)を水で膨潤させてクロマトカラムに充填し、樹脂体積の2

0倍体積量の2規定NaOH水溶液、20倍体積量のイオン交換水、10倍体積量のメタノールを順次通液した。ここで、通液速度はSV2で行った。続いて、真空乾燥によりメタノールを除去し、樹脂A(OH型)を得た。

### [0038]

### 実施例1

単価のフェノール類としてフェノールへのエチレンオキシド(EO)の付加反応を行った。すなわち、ガス供給管、および攪拌装置を備えた500mlのオートクレーブに、フェノール90g、溶媒としてメチルセロソルブ239g、および触媒としてアニオン交換樹脂A(C1型)を15.5g投入し、密閉した。続いて、脱気操作により液中の溶存酸素を除き、さらに気相部を窒素置換し、1kg/cm2・Gに加圧した。次に、内温を90℃に昇温し、ガス供給管を通してEO48gを30分間かけて添加した。さらに、内温を90~100℃に維持して6.5時間反応を行った後、ろ過により反応液と樹脂Aを分離した。反応液の分析はガスクロマトグラフィー(GC)で行った。その結果、原料のフェノールは100.0%転化し、反応選択率(GCエリア比)は、フェノールのEO1付加物(βーフェノキシエタノール)が98.6%であり、フェノールのEO2付加物が1.4%であった。

## [0039]

#### 実施例2

多価のフェノール類としてのビスフェノールSへのエチレンオキシド(EO)の付加反応を行った。すなわち、ガス供給管、および攪拌装置を備えた500m1のオートクレーブに、ビスフェノールS100g、溶媒としてメチルセロソルブ200g、および触媒としてアニオン交換樹脂A(C1型)を13.6g投入し、密閉した。続いて、脱気操作により液中の溶存酸素を除き、さらに気相部を窒素置換し、 $1kg/cm2\cdot G$ に加圧した。次に、内温を100Cに昇温し、ガス供給管を通してEO44gを30分間かけて添加した。さらに内温を100Cに維持して5.5時間熟成を行った後、ろ過により反応液と樹脂Aを分離した。分離した反応液を冷却すると、白色の固体が析出してきた。反応液の分析は、ジメチルホルムアミドを添加して均一にした後、液体クロマトグラフィー(LC)

で行った。その結果、原料のビスフェノールSは100.0%転化し、反応選択率(LCエリア比)は、ビスフェノールSのEO2付加物が94.9%、ビスフェノールSのEO3付加物が4.1%であり、ビスフェノールSのEO1付加物は検出されなかった。

### [0040]

### 実施例3

フェノールへのプロピレンオキシド(PO)の付加反応を行った。すなわち、フェノール10.0g、PO7.4g、および触媒として樹脂A(C1型)0.8 gを50mlのガラス製耐圧容器に投入した。続いて、気相部を窒素置換し密閉して、振とうしながら100 $^{\circ}$ のオイルバス中で加熱した。12時間反応した後、反応液と樹脂Aをろ過により分離し、反応液をガスクロマトグラフィー(GC)で分析した。その結果、原料のフェノールは100.0%転化し、反応選択率(GCエリア比)は、フェノールのPO1付加物が94.4%、フェノールのPO2付加物が5.3%であった。

### [0041]

### 実施例4

ビスフェノールAへのプロピレンオキシド(PO)の付加反応を行った。すなわち、ビスフェノールA5.0g、PO2.8g、溶媒としてメチルセロソルブ10.0g、および触媒として樹脂A(OH型)0.5gを50mlのガラス製耐圧容器に投入した。続いて、気相部を窒素置換し密閉して、振とうしながら100℃のオイルバス中で加熱した。6時間反応した後、反応液と樹脂Aをろ過により分離し、反応液をガスクロマトグラフィー(GC)で分析した。その結果、原料のビスフェノールAは100.0%転化し、反応選択率(GCエリア比)は、ビスフェノールAのPO1付加物が0.1%、ビスフェノールAのPO2付加物が99.0%、ビスフェノールAの3PO付加物が0.8%であった。

#### [0042]

#### 【発明の効果】

本発明の方法に従えば、フェノール類とオキシラン化合物を反応させて対応する β-フェノキシエタノール類を製造するに当たり、アニオン交換樹脂を触媒と

して用いることで、原料の有効効率が高く、且つ触媒の有効効率が高く目的の化合物を製造することができる。また、溶媒を使用して反応を行い、かつ該溶媒を反応工程と、該反応工程の後で実施する再結晶工程の両工程で共通に使用することで、目的とする化合物を経済的に有利に得ることができる。

## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】フェノール類とオキシラン化合物を反応させてフェノール性水酸基を有するβ-フェノキシエタノール類を経済的に製造する方法を提供する。

【解決手段】フェノール類とオキシラン化合物を反応させてβ-フェノキシエタノール類を製造する方法において、アニオン交換樹脂を触媒として用いる。また、原料であるフェノール類のフェノール性水酸基に対するオキシラン化合物の仕込モル比の下限値が、0.9であることを特徴とする前記記載の製造方法。溶媒を使用して反応させ、かつ該溶媒を反応工程と、該反応工程の後で実施する再結晶工程の両工程で共通に使用する前記記載の製造方法。

【選択図】 なし

## 特願2002-247284

## 出願人履歴情報

## 識別番号

[000004628]

1. 変更年月日

1991年 6月11日

[変更理由]

名称変更

住 所 名

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

株式会社日本触媒

2. 変更年月日

2000年12月 6日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

氏 名

株式会社日本触媒